

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-189333

(43)Date of publication of application : 25.07.1990

(51)Int.Cl.

C08G 61/12
H01B 1/12

(21)Application number : 01-009063

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 18.01.1989

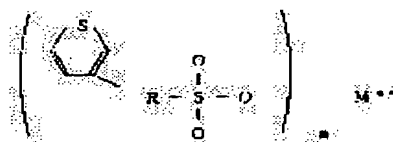
(72)Inventor : SAIDA YOSHIHIRO
IKENOUE YOSHIAKI
YASHIMA HIDEO
YOSHIDA HARUO

(54) PRODUCTION OF CONDUCTOR HAVING SELF-DOPING FUNCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title conductor inexpensively in high yield by a simple process by chemically polymerizing a specified thiophene in the presence of an oxidative transition metal halide compound.

CONSTITUTION: A product is obtained by chemically polymerizing a thiophene of the formula [wherein R is a 1-10C linear or branched alkylene which may contain an ether bond or an amide bond; M is a proton or an alkali (alkaline earth) metal cation; and m is 1-2] (e.g. sodium 3-thiophenepropanesulfonate) at -20 to 60° C for 1 hr to 14 days in the presence of 2-10 equivalents, per equivalent of the monomer unit, of an oxidation transition metal halide (e.g. ferric chloride) in a polar solvent in an amount to give a concentration of the thiophene of 0.001-10mol/l. This product is treated with a basic substance (e.g. aqueous NaOH solution) and then with a cation exchange resin.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-189333

⑤ Int. Cl.⁵

C 08 G 61/12
H 01 B 1/12

識別記号

NL J F

庁内整理番号

8215-4 J
7364-5 G

⑬ 公開 平成2年(1990)7月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 自己ドーピング機能を有する導電体の製造方法

⑮ 特 願 平1-9063

⑯ 出 願 平1(1989)1月18日

⑰ 発 明 者 齊 田 義 弘 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所
内
⑰ 発 明 者 池 ノ 上 芳 章 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所
内
⑰ 発 明 者 八 島 秀 夫 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所
内
⑰ 発 明 者 吉 田 晴 雄 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所
内
⑰ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
⑱ 代 理 人 弁理士 寺 田 實

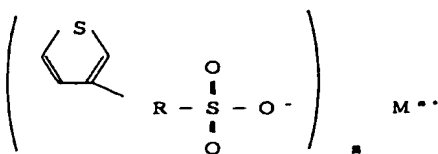
明 細 書

1 発明の名称

自己ドーピング機能を有する導電体の製造
方法

2 特許請求の範囲

一般式



(式中、Rは炭素数1～10のエーテル結合またはアミド結合を含んでもよい直鎖または枝分かれアルキレン基であり、Mはプロトン、アルカリ金属カチオンまたはアルカリ土類金属カチオンであり、mは1または2である。)

で表されるチオフェン類を極性溶媒中、酸化性遷移金属ハロゲン化物の存在下に化学重合し、次いで生成物を塩基性物質で処理後、カチオン型イ

オン交換樹脂で処理することの特徴とする自己ドーピング機能を有する導電体の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、自己ドーピング機能を有する導電体の製造方法に関し、更に詳しくは各種電子部品、電極、センサー、光電変換素子などに有用な、自己ドーピング機能を有する導電体の製造方法に関する。

(従来技術)

従来、導電性ポリマーは、不溶不融と考えられてきたが、近年、重合性複素環化合物、例えばチオフェン及びピロール等に長鎖のアルキル基、ケトン基またはエーテル基等の置換基を付与することによって、有機溶媒に可溶なポリマーとすることが可能であることが報告されている。これらの代表的な例としては、特開昭62-220517号公報、同62-253617号公報、ケイ・ヨシノ(K. Yoshino)らのケミストリー・エクスプレス(Chemistry Express)、第1巻、63

8頁(1986)、及びエム・アール・ブライス(M. R. Bryce)らのジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティ、ケミカル・コミュニケーション(J. Chem. Soc., Chem. Commun.)、1987年、466頁、等が知られている。

しかし、これらの導電性ポリマーは、アクセプターまたはドナーによるドーピング操作により、ポリマーを導電体とする方法であるため、ドーピング及び脱ドーピングが迅速に行えず、例えば、エレクトロクロミック現象の応答時間が長いという問題点を有する。

これら従来の導電性ポリマーの欠点を改善するために、導電性を付与する対イオンをポリマー自体に共有結合させた自己ドーピング機能を有するポリマーが提案されている[例えば、特開昭63-39916号公報、及びエフ・ウドル(F. Wudl)らのジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティ(J. Am. Chem. Soc.)、第109巻、1858頁(1987)、ジェー・アール・レイノルズ(J. R. Reynolds)

らのジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティ・ケミカル・コミュニケーション(J. Chem. Soc., Chem. Commun.)、1987年、621頁]。これらの方法によって得られる自己ドーピング機能を有するポリマーは、高分子電解質であり、かつ水溶性であるため膜形成時のコストパフォーマンスに優れるばかりでなく、環境保護の上でも無公害な導電性ポリマーとして注目されている。

また、これらの自己ドーピング機能を有するポリマーは、拡散の遅いアニオン基を予め共有結合で共役主鎖に結合しておき、動きやすい小さなカチオンがドーピング・脱ドーピングにともなって出入りするもので、例えば、エレクトロクロミック現象の応答速度が早くなり、表示材料としての応用の期待がたかまっている。

しかし、前記の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーは、モノマーとしての3-チオフェンアルカンスルホン酸及びその塩を一旦、3-チオフェンアルカンスルホン酸エステルに誘導してから、電気化学重合を行なった後、加水分解する

ことにより製造されているため、自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーを製造するには多段階の反応工程が必要であり、製造工程が煩雑、かつ収率が低いという問題点を有していた。

このような問題点が生じる最大の要因は、モノマーとしての3-チオフェンアルカンスルホン酸及びその塩が親水基を有するため、電気化学重合できない点にある。即ち、3-チオフェンアルカンスルホン酸及びその塩は、水溶性モノマーであることから、このモノマーを溶解させ得る溶媒は電気化学的な電位窓の狭い極性溶媒に限られているため、電気化学重合を行なっても溶媒の分解、もしくはオリゴマーの溶出が認められるに過ぎず、高分子量のポリマーを得ることはできなかった。

[発明が解決しようとする課題]

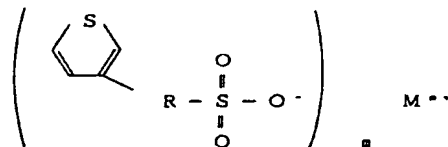
本発明の目的は、前記従来の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーの製造方法の欠点を克服し、従来の製造方法よりも短工程で、かつ簡便な方法によって安価に高収率で高分子量の自己ドーピング機能を有する導電体を製造する方法を提

供することにある。ここでいう高分子量とは、ポリマー溶液の紫外可視吸収スペクトルでの $\pi-\pi$ 遷移に基づく吸収極大が少なくとも400nm以上にあることを示す。

[課題を解決するための手段]

本発明者は、チオフェン類を直接重合するために、種々の異なる酸化電位を有する酸化剤について鋭意研究を重ねた結果、チオフェン類をチオフェン類が可溶な極性溶媒中、酸化性遷移金属ハロゲン化物の存在下反応させることによって、容易に化学重合し、高分子量の自己ドーピング機能を有する導電性ポリマーが短工程で、かつ高収率で得られることを見だし、本発明に至った。

即ち、本発明は、一般式



(式中、Rは炭素数1～10のエーテル結合またはアミド結合を含んでもよい直鎖または枝分れアルキレン基であり、Mはプロトン、アルカリ金属カチオンまたはアルカリ土類金属カチオンであり、mは1または2である。)

で表わされるチオフェン類を極性溶媒中、酸化性遷移金属ハロゲン物の存在下に化学重合し、次いで生成物を塩基性物質で処理後、カチオン型イオン交換樹脂で処理することを特徴とする自己ドーピング機能を有する導電体の製造方法に関する。

以下、本発明の自己ドーピング機能を有する導電体の製造方法について説明する。

まず、本発明においては、前記一般式で表わされるチオフェン類を極性溶媒中、酸化性遷移金属ハロゲン化物の存在下に化学重合させる。前記一般式で表わされるチオフェン類は、チオフェン環の3位に親水基を有する化合物であり、例えば、3-チオフェンメタンスルホン酸、3-チオフェンエタンスルホン酸、3-チオフェンプロパンスルホン酸、3-チオフェンブタンスルホン酸、3-

チオフェンペンタンスルホン酸、3-チオフェンオキシメタンスルホン酸、3-チオフェンオキシエタンスルホン酸、3-テニルオキシメタンスルホン酸及びそれらのナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩等があげられる。

本発明において使用される極性溶媒は、チオフェン類が可溶性溶媒であり、例えば水、メタノール及びエタノール等のアルコール系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、プロピレンカーボネート等の非水性極性溶媒があげられる。

本発明において使用される酸化性遷移金属ハロゲン化物(以下、酸化剤という)としては、例えば塩化第二鉄、塩化モリブデン及び塩化ルテニウム等があげられる。

化学重合する際のチオフェン類の濃度は、極性溶媒中に0.001～10モル/l、特に好ましくは0.5～5モル/lである。酸化剤の使用量は、モノマーユニットに対し、2～10倍当量効果的であり、極性溶媒の使用量は、酸化剤が飽

和濃度以上になる量が有効である。酸化剤の使用量が2倍当量未満では、オリゴマー段階で重合は止まって高分子量体は得られず、一方、10倍当量より多い場合では過剰の酸化剤は反応に関与しないため経済的でない。反応温度は、-20～60℃が好ましい。反応温度が-20℃未満では反応速度が著しく遅く、また、反応温度が60℃より高い温度では高分子量のポリマーは得られにくい。反応時間は1時間から14日が好ましい。チオフェン類及び酸化剤の添加順序には特に制限はない。

次に、本発明においては、化学重合して得られた生成物を塩基性物質で処理後、カチオン型イオン交換樹脂で処理する。

上記条件下で化学重合して得られたポリマーは、前記一般式中に示すMが酸化剤中の遷移金属イオンに置換されるが、このものは、過剰の塩基性物質、例えば、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属の炭酸塩類、アンモニア、

及びトリエチルアミン、ピリジン等の有機性アミン類等を添加すると一般式中に示すMが対応するアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アミン類の4級塩に容易に置換され、遷移金属イオンは水酸化物等となって沈殿する。次に沈殿を濾過によって除去した液をカチオン型イオン交換樹脂(例えば、市販品アンバーライトIR-120等)に通しイオン交換を施す。第一番目にプロトン型イオン交換樹脂に通すことによって一般式中のMはプロトンに交換され、さらに、液中に微量含まれている遷移金属イオンも捕捉され除去される。プロトン型イオン交換樹脂で処理後のポリマー水溶液を乾固することによって一般式中のMがプロトンである自己ドーピング機能を有する高分子量の導電体が製造できる。一方、第二番目にプロトン型イオン交換樹脂で処理後の水溶液を目録とするアルカリ金属(例えば、リチウム、ナトリウム及びカリウム等)イオン、アルカリ土類金属(例えば、マグネシウム及びカルシウム等)イオンまたはアミンの四級塩イオンに交換したイオ

ン交換樹脂に通した後、ポリマーの貧溶媒（例えばメタノール、エタノール及びアセトン等の有機溶媒）を用いて再沈澱処理し、析出した沈澱物を濾取することによって、一般式中のMがアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオン等に置換された自己ドーピング機能を有する高分子量の導電体が製造できる。

〔発明の効果〕

以上説明したように、従来極性溶媒中で電気化学重合できなかった自己ドーピング機能を有する導電体用のチオフェン類は、本発明の方法を適用することによって、極性溶媒中での直接重合を可能にした。さらに、本発明の製造方法によれば、従来の方法に記載の工程、即ち自己ドーピング機能を有する導電体用のモノマーであるスルホン酸及びその塩を、一旦そのスルホンクロリド体、スルホン酸メチル体とし、そしてスルホン酸メチル体を電気化学重合してポリマーとなしたのち、加水分解して目的とする自己ドーピング機能を有する導電体を得るという4工程を、化学重合、イ

オン交換処理の2工程に短縮することができ、それにより収率も大幅に向上し、生成ポリマーの共役鎖長が伸長した自己ドーピング機能を有する導電体を製造することが可能になった。

〔実施例〕

以下、実施例及び比較例をあげて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

ポリ〔3-チオフェンプロパンスルホン酸ナトリウム〕の製造

0.16ミリモルの塩化第二鉄（モノマーに対して8当量）を含むメタノール溶液40mlに、3-チオフェンプロパンスルホン酸ナトリウムの20ミリモルとメタノール60mlからなる溶液を窒素気流下に加えた。室温で7日間攪拌し、反応液が固まった後、固形物を200mlのアセトンで3回洗浄し、室温で減圧乾燥して5.20gの黒色粉末を得た。この粉末5.09gを100mlの蒸留水に懸濁した後、0.1N-NaOH水溶液400mlを激しく攪拌しながら加えると、濃赤色に変化

した。これを濾紙濾過により不溶物の水酸化鉄を除去した後、プロトン型イオン交換樹脂（IR-120、市販品）80gに通すと褐色の溶出液が得られた。このプロトン型の水溶液をナトリウム型イオン交換樹脂（IR-120）80gに通した後、濃縮乾固して得た残渣を少量の蒸留水に溶かし、33ミリモル水酸化ナトリウムを含むメタノール2500mlで再沈澱し、濾取した。室温下真空乾燥したところ、3.82g（収率76.7%）のナトリウム型自己ドーピング型ポリマーが得られた。

ポリ〔3-チオフェンプロパンスルホン酸ナトリウム〕の元素分析結果は、

実測値 C: 33.10% H: 3.61% Na: 8.4%
S: 23.2%

分子式 $C_{17}H_7S_2O_3Na \cdot 2H_2O$ に対する
計算値は

C: 32.06% H: 4.22% Na: 8.77%
S: 24.45%

であった。

また、図1に示した紫外可視スペクトルから高

分子量の自己ドーピング機能を有するポリマーが得られていることが分かる。

実施例2

ポリ〔3-チオフェンプロパンスルホン酸ナトリウム〕の製造

7.0モル/lの塩化第二鉄（モノマーに対して8当量）の水溶液0.5mlに、チオフェン-3-(3-プロパンスルホン酸ナトリウム)の0.44ミリモルと水0.5mlからなる水溶液を窒素気流下に加えた。室温で18時間攪拌し、反応液が固まった後、固形物を20mlのアセトンで3回洗浄し、室温で減圧乾燥して97.9mgの黒色粉末を得た。この粉末97.9mgを1.0mlの蒸留水に懸濁した後、0.1N-NaOH水溶液6.4mlを激しく攪拌しながら加えると濃赤色に変化した。これを濾紙濾過により不溶物の水酸化鉄を除去した後、プロトン型イオン交換樹脂（IR-120、市販品）5gに通すと褐色の溶出液が得られた。このプロトン型の水溶液をナトリウム型イオン交換樹脂（IR-120）5gに通し

た後、濃縮乾固して得た残渣を少量の蒸留水に溶かし、0.66ミリモル水酸化ナトリウムを含むメタノール20mlで再沈澱し、濾取した。室温で真空乾燥したところ、82.1mg(収率85.7%)のナトリウム型自己ドーピング型ポリマーが得られた。

ポリ[3-チオフェンプロパンスルホン酸ナトリウム]の元素分析結果は、実施例1の元素分析結果とほぼ同一であった。

また、図2に示した紫外可視スペクトルから高分子量の自己ドーピング機能を有するポリマーが得られていることが分かる。

実施例3～8

ポリ[3-チオフェンプロパンスルホン酸ナトリウム]の製造

反応温度、反応時間及び酸化剤の使用量を表1に示したように変えたこと以外は、すべて実施例1と同様に行った。その結果を表1に示した。

表 1

| 実施例番号 | 反応温度(℃) | 酸化剤二鉄(当量) | 反応時間(時間) | 収率(%) | 吸収最大(nm) |
|-------|---------|-----------|----------|-------|----------|
| 3 | 室温 | 2.1 | 7.5 | 28 | 431 |
| 4 | 室温 | 2.1 | 28 | 52 | 433 |
| 5 | 60 | 2.1 | 3 | 73 | 410 |
| 6 | 60 | 8.0 | 9 | 44 | 413 |
| 7 | 40 | 2.1 | 5.5 | 44 | 416 |
| 8 | 40 | 8.0 | 48 | 77 | 434 |

比較例

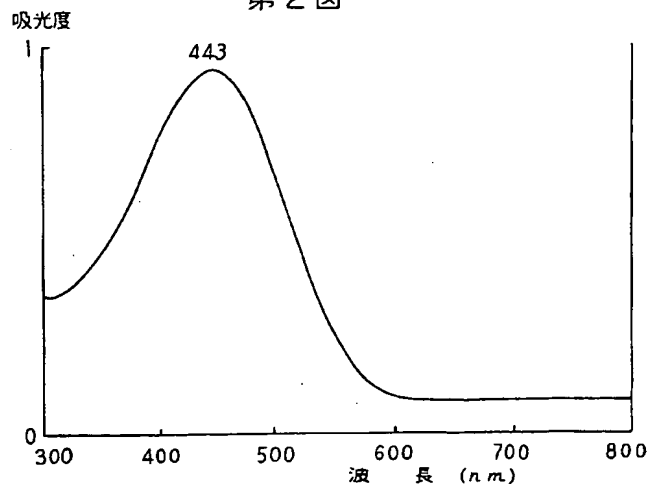
3-チオフェンプロパンスルホン酸ナトリウムの電気化学重合

3-チオフェンプロパンスルホン酸ナトリウムをモノマーかつ支持電解質とする0.1モル/lメタノール溶液を使用して電気化学重合を行った。カソードにグラフトオイルシート(市販品)、アノードにITOガラスを使用して、400クーロン(モノマー全てが電解酸化される通電量。)通電したが、図3の紫外可視吸収スペクトルに示したオリゴマーが少量得られたにすぎず、高分子量体のポリマーは得られなかった。

4 図面の簡単な説明

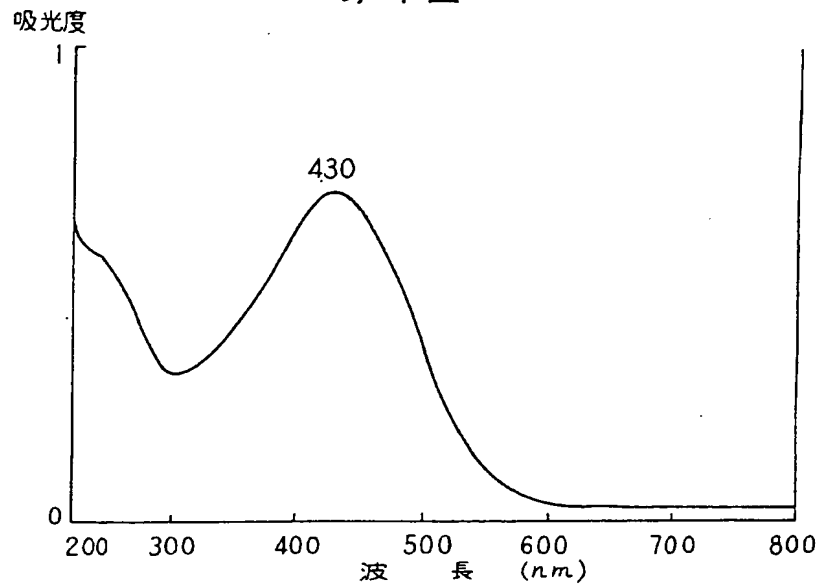
図1、図2及び図3は、それぞれ実施例1、実施例2及び比較例で得られたポリマーの水溶液中での紫外可視吸収スペクトルである。

第2図



特許出願人 昭和電工株式会社
代理人 弁理士 寺田 寛

第1図

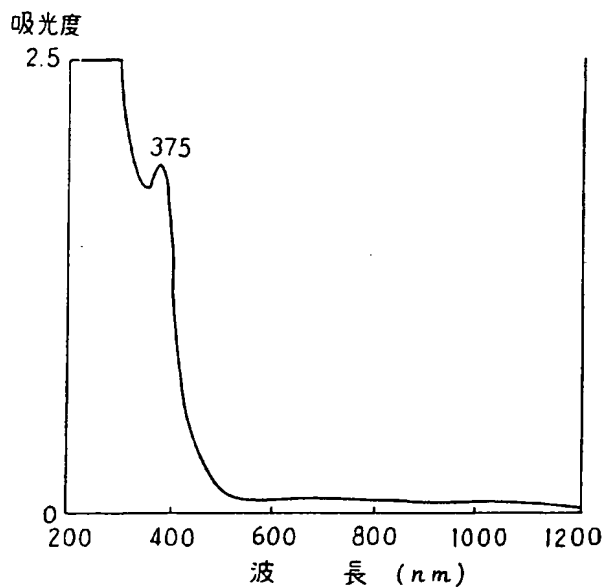


手続補正書(自発)

平成元年5月



第3図



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第9063号

2. 発明の名称

自己ドーピング機能を有する導電体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区芝大門二丁目10番12号

名称 (200) 昭和電工株式会社

代表者 村田 一

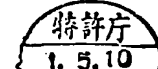
4. 代理人 (郵便番号 105)

居所 東京都港区芝大門二丁目10番12号

昭和電工株式会社内

電話 東京 432-5111番 (大代表)

氏名 (9417) 弁理士 寺田 寛



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第 3 頁第 1 行の「(1986)」を『(1986年)』と補正する。
- (2) 同第 3 頁第 3 行～第 4 行の「ケミカル・コミュニケーション」を『ケミカル・コミュニケーション』と補正する。
- (3) 同第 3 頁第 5 行の「466 頁。」を『466 頁。』と補正する。
- (4) 同第 3 頁第 17 行～第 18 行の「ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティ」を『ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ』と補正する。
- (5) 同第 3 頁第 19 行の「(1987)」を『(1987 年)』と補正する。
- (6) 同第 4 頁第 3 行の「Chem. Commun. 1987 年, 621 頁)」を『Chem. Commun., 1987 年, 621 頁)』と補正する。
- (7) 同第 4 頁第 13 行～第 14 行の「エレクトロック

ロミック現象」を『エレクトロクロミック現象』と補正する。

- (8) 同第 6 頁第 2 行～第 3 行の「 $\pi-\pi$ 遷移」を『 $\pi-\pi^*$ 遷移』と補正する。
- (9) 同第 8 頁第 5 行の「カルシウム塩」を『カルシウム塩』と補正する。
- (10) 同第 13 頁第 10 行の「ナトリウム型自己ドーブ型ポリマー」を『ナトリウム塩自己ドーブ型ポリマー』と補正する。
- (11) 同第 15 頁第 5 行の「ナトリウム型自己ドーブ型ポリマー」を『ナトリウム塩自己ドーブ型ポリマー』と補正する。